

PAT-NO: JP404087156A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04087156 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTE BATTERY

PUBN-DATE: March 19, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YOSHIMURA, SEJI

TAKAHASHI, MASATOSHI

FURUKAWA, SANEHIRO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SANYO ELECTRIC CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP02199519

APPL-DATE: July 26, 1990

INT-CL (IPC): H01M006/16

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve the self-discharge characteristics by providing a negative pole consisting of lithium or lithium-included alloy, a positive pole, and electrolyte consisting of solute and solvent, and using solvent consisting of a specified compound for said solvent.

CONSTITUTION: A negative pole comprising lithium or lithium-included alloy, a positive pole 7, and electrolyte comprising solute and solvent are provided, and for the solvent, solvent comprising at least one compound selected among a group including vinyl ethylene carbonate, 2-vinyl-1,3-dioxolane, 1,2-dimethoxy ethylene, divinyl ether, N-vinyl imidazole, vinyl amine, and vinyl cyclohexane which include unsaturated carbon-carbon bond in a chain is used. Reaction of the solvent with the negative pole 1 during storage of a battery is thus restricted. Discharge characteristics after storage can thus be improved as well as the initial discharge characteristics.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑩ 発明の名称 非水系電解液電池

⑪ 特 願 平2-196519

⑫ 出 願 平2(1990)7月26日

⑬ 発 明 者	吉 村 精 司	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑭ 発 明 者	高 橋 晶 利	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑮ 発 明 者	古 川 修 弘	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	三洋電機株式会社内
⑯ 出 願 人	三洋電機株式会社	大阪府守口市京阪本通2丁目18番地	
⑰ 代 理 人	弁理士 西野 卓嗣	外2名	

要 約

1. 発明の名称

非水系電解液電池

2. 特許請求の範囲

(1) リチウムあるいはリチウムを含む合金からなる負極と、正極と、電質と隔膜からなる電解液とを備え、前記隔膜として、不飽和の炭素-炭素結合を網式に有するビニルエチレンカーボネート、2-ビニル-1,5-ジオキサソラン、1,3-ジノトキシエチレン、ジビニルエーテル、α-ビニルイミダゾール、ビニルアミン、ビニルシクロヘキサンの群から選ばれた少なくとも一つの化合物からなる隔膜を用いたことを特徴とする非水系電解液電池。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

本発明は、リチウムあるいはリチウムを含む合金からなる負極と、正極と、電質、及び隔膜からなる電解液と、を備えた非水系電解液電池に関する。

(ロ) 従来の技術

非水系電解液電池は、単位体積当たりのエネルギー密度が高く、且つ自己放電率が低いという利点を有している。

ところで電解液を構成する電質としては一般に過塩素酸リチウムが用いられているが、この過塩素酸リチウムを用いた場合には電極の低抵抗電特性に欠けがあり、また過塩素酸リチウムは非常に酸化力が大であるため有機隔膜を酸化してしまうという欠点があった。

これを解決する手段として、例えば特開昭58-65244号公報や特開昭58-183176号公報に示されているように、フッ素を含むリチウム塩を電質として用い、前記低抵抗電特性を改善するとともに、有機隔膜の酸化を抑制する技術があった。

しかしながらフッ素を含むリチウム塩を電質に用いた場合、電極材料が腐食し、電解液中に溶解した電極材料が負極表面に析出するので、電圧降下、放電容量の減少等を引き起こし、電極の低抵抗特性を劣化させるという問題点があった。

これを解決する方法として電解液に銅酸リチウムを添加させるという技術が本発明者等は先に提案した。

(ハ) 発熱が解決しようとする課題

このように銅酸の改良によって腐蝕、及び電池の腐化、腐食を抑制し、放電特性、及び保存特性を向上させる技術が従来から種々提案されてきたが、一方の自己放電率の低下を目的とした技術改良はあり成されていない。

そこで、本発明者等は、自己放電の原因は負極リチウムと腐蝕との反応に起因することを見出した。

本発明はかかる原因に鑑み、腐蝕としてリチウムと反応しにくい不飽和の炭素-炭素結合を鎖式に有する化合物を用いて、自己放電特性を改善することを目的とする。

(ニ) 腐蝕を解決するための手段

本発明は、リチウムを含む負極と、正極と、腐蝕と腐蝕からなる電解液とを備え、銅酸腐蝕として、不飽和の炭素

-炭素結合を鎖式に有するビニルエチレンカーボネート、2-ビニル-1,3-ジオキソラン、1,2-ジメトキシエチレン、ジビニルエーテル、4-ビニルイタゾール、ビニルアミン、ビニルシクロヘキサンの中から選ばれた少なくとも一つの化合物からなる腐蝕を用いたものである。

(ホ) 作用

上記の如く腐蝕として不飽和の炭素-炭素結合を鎖式に有する化合物を用いたことにより、腐蝕と負極リチウムとの反応が極めて少なくなった。

(ヘ) 実施例

○実施例1

第1図は本発明による扁平型非水電解液一次電池の断面図を示し、リチウム金属からなる負極1は負極集電体2の内部に圧着されており、この負極集電体2はフッライト鋼ステンレス鋼(SUS430)からなる断面図30字の負極板3の内部面に接着されている。上記負極板3の両端はポリプロピレン性の絶縁パッケージ4の内部に固定され

ており、絶縁パッケージ4の外周には、ステンレスからなり上記負極板3とは反対方向に断面図30字状を成す正極板5が固定されている。この正極板5の内部面には正極集電体6が固定されており、この正極集電体6の内部には正極7が固定されている。さらにこの正極7と前記負極1との間には、電解液が充填されたセパレータ8が充填されている。

ところで、前記正極7は350-430℃の温度範囲で熱処理した二酸化マンガンを原料として用い、この二酸化マンガンと、導電剤としてのカーボン粉末と、結着剤としてのフッ素樹脂粉末とを8:10:5の重量比で混合し、次にこの混合物を加圧成形した後、350-380℃で熱処理して作製した。

また前記負極1は、リチウム金属を所定寸法に打ち抜くことにより作製した。

そして電解液としては、不飽和の炭素-炭素結合を鎖式に有するビニルエチレンカーボネートと、1,2-ジメトキシエチレンとの等体積の混合腐蝕と、銅酸としてのトリフルオロメタンスルホン酸

リチウム(LiCF₃SO₃)を1mol/l濃度にしたものを加えた。

これら正負極7、1、及び電解液を、セパレータ8を介して正負極板5、3内に納め、組み立てた電池を、以下本発明電池Aと称する。尚、組み立てられた電池の電池性は200h、電圧率は2.56h、電流容量は130mAhとした。

○比較例1

上記ビニルエチレンカーボネートの代わりに鎖式の炭素-炭素結合を持たないエチレンカーボネートを用いた後は上記実施例1と同様にして電池を作製した。このようにして作製した電池を比較電池Xと称する。

○試験1

上記本発明電池Aと、比較電池Xにおいて、初期の放電特性を調べた。その結果を第2図、及び第3図に示す。なお、第2図は電池立て後、直ちに温度25℃、負荷30Ωで放電したときの放電特性であり、第3図は電池立て後、温度60℃で3ヶ月間静置（電圧で4-5年程度保存した場合に相

高)した後、温度25℃、負荷3kΩで放電したときの放電特性図である。

上記第2、3図から明らかなように、本発明電池Aと比較電池Xとは初期の放電特性では同等の値を示している。しかしながら、保存後の放電特性を比較すると、本発明電池Aの方が比較電池Xより長時間(略10hの差)高い放電電圧を示し、長期保存後でも内部インピーダンスの増加が抑制されていることが分かる。

また、長期保存後の前記両電池A、Xを分解したところ、比較電池Xでは負極リチウム炭素が黒く変色していたのに対し、本発明電池Aではそのような現象は見られなかった。

この結果より、比較電池Xでは保存中にエチレンカーボネートがリチウム炭素と反応し、この結果保存後の放電特性が低下したものと考えられる。

一方、本発明電池Aのように電解液の溶媒としてビニルエチレンカーボネートを用いると、電子伝導性のビニル基がエチレンカーボネートと負極

リチウムとの反応を抑制し、この結果、保存後の放電特性の低下を防止できたと考えられる。

○実施例1

電解液の溶媒としてLFPを用い、溶媒として不飽和の炭素-炭素結合を鎖式に有する2-ビニル-1,3-ジオキソランとプロピレンカーボネートとの等モルの混合溶媒を用いた場合は、上記実施例1と同様にして電池を製作した。

このようにして作製した電池を、以下本発明電池Bと称する。

○比較例1

次に、2-ビニル-1,3-ジオキソランの代わりに鎖式の炭素-炭素結合を持たない1,3-ジオキソランを用いる場合は上記実施例2と同様にして電池を製作した。

このようにして作製した電池を以下比較電池Yと称する。

○試験1

上記本発明電池B、及び比較電池Yの初期の放電特性と、保存後の放電特性とを、前記試験1と

同等の条件で調べた。その結果を次図4図、及び図5図に示す。これら第4、5図から明らかなように初期の放電特性は両電池B、Y共に同等であるが、保存後の放電特性は、比較電池Yより本発明電池Bの方が優れている(略10hの差)ことが分かる。

○実施例2

前記実施例1、及び実施例2では非水系の一次電池について本発明電池を説明したが、次に非水系二次電池に適用した実施例3について説明する。

この非水系二次電池の構造は前記第1図に示す扁平型一次電池と同じであるが、正極の活性物質として充電可能なマンガン酸化物を用いた点異なっており、また、その電解液としては、不飽和の炭素-炭素結合を鎖式に有するビニルエチレンカーボネートと、1,2-ジメトキシエタンとの等モルの混合溶媒に、溶媒としてのトリフルオロメタンスルホン酸リチウムを1mol/l添加したものを用いた点異なっている。

このようにして作製した電池を本発明電池Cと称する。

○比較例2

上記実施例3のビニルエチレンカーボネートの代わりに鎖式の炭素-炭素結合を持たないエチレンカーボネートを用いた場合は本発明電池Cと同様にして比較電池Zを調製した。

○試験2

前記本発明電池Cと、比較電池Zとの充放電サイクル試験を行った。ここでは、充放電電圧を2.8V、充電時間を3時間とし、充放電の繰り返しにより端子電圧が2.0Vに達するまでの放電サイクル数を求めた。電池製造後直ちにサイクル試験を行った結果を図6に示し、60℃で3ヶ月保存後にサイクル試験を行った結果を図7図に示す。

上記第6、7図から初期のサイクル特性は両電池C、Zとも同等であるが、本発明電池Cは保存後のサイクル特性に関して、比較電池Zよりも優れている(略20回の差)ことが分かる。

本発明は上記添付材料の他、1,2-ジメトキシエチレン、ジフェルエーテル、 α -ピニルイミダゾール、ピニルアミン、ピニルシクロヘキサンも同様の効果を生じることを確認した。

(ト) 発明の効果

以上説明したように本発明によれば、電池の使用中に内部が負極と反転することを抑制することができるので、初期の放電特性のみならず、保存後の放電特性を改善することができる。この結果、非水系電解液電池の性能を飛躍的に向上させることができ、その工業的価値は極めて大きい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明電池の断面図面、第2図は本発明電池A及び比較電池Xにおける初期の放電特性を示す図、第3図は本発明電池A及び比較電池Xにおける保存後の放電特性を示す図、第4図は本発明電池B及び比較電池Yにおける初期の放電特性を示す図、第5図は本発明電池B及び比較電池Yにおける保存後の放電特性を示す図、第6図は本発明電池C及び比較電池Zにおける初期のサイ

クル特性を示す図、第7図は本発明電池C及び比較電池Zにおける保存後のサイクル特性を示す図である。

A、B、C…本発明電池、

X、Y、Z…比較電池、

1…負極、

2…負極集電体、

3…負極粉、

4…絶縁バッキング、

5…正極粉、

6…正極集電体、

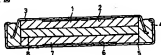
7…負極、

8…セパレータ、

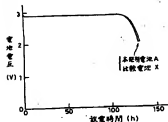
出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 西野幸雄（外2名）

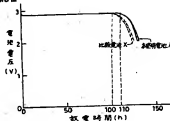
第1図



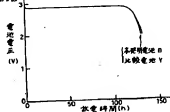
第2図



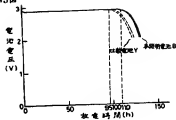
第3図



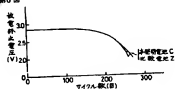
第4図



第5図



第6図



第7図



PTO 04-1843

09/926 779
Japanese Kokai Patent Application
No. Hei 4[1992]-87156

NONAQUEOUS ELECTROLYTIC CELL

Seishi Yoshimura et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. FEBRUARY 2004
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE
 PATENT JOURNAL (A)
 KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 4[1992]-87156

Int. Cl. ⁵ :	H 01 M 6/16
Sequence No. for Office Use:	8222-4K
Filing No.:	Hei 2[1990]-199519
Filing Date:	July 26, 1990
Publication Date:	March 19, 1992
No. of Claims:	1 (Total of 5 pages)
Examination Request:	Not filed

NONAQUEOUS ELECTROLYTIC CELL

[Hisuikai denkaieki denchi]

Inventors:	Seishi Yoshimura et al.
Applicant:	Sanyo Electric Co., Ltd.

[There are no amendments to this patent.]

Claim

A nonaqueous electrolytic cell, characterized by the fact that it is equipped with a negative electrode formed of lithium or a lithium alloy containing lithium, a positive electrode, a solute, and a solvent; and as the above-mentioned solvent, a solvent composed of at least one compound selected from a group comprised of vinylethylene carbopate, 2-vinyl-1,3-dioxolane, 1,2-dimethoxyethylene, divinyl ether, N-vinylimidazole, vinylamine, and vinylcyclohexane having chain type unsaturated carbon-carbon bonds.



Detailed explanation of the invention

Industrial application field

The present invention pertains to a nonaqueous electrolytic cell equipped with a negative electrode formed of lithium or a lithium alloy containing lithium, a positive electrode, a solute, and a solvent.

Prior art

Nonaqueous electrolytic cells have high energy density per unit volume and a low self-discharge rate.

On the other hand, as a solute constituting the electrolytic solution, generally, lithium perchlorate has been used; however if lithium perchlorate is used, problems exist in the low-temperature discharge characteristic of the cell, and since lithium perchlorate has a very large oxidizing power, the organic solvent is oxidized.

As a means to solve these problems, for example, as shown in Japanese Kokai Patent Application Nos. Sho 58[1983]-66264 and Sho 58[1983]-163176, there were techniques that improved the above-mentioned low-temperature discharge characteristic and suppressed the oxidation of the organic solvent by using a lithium salt containing fluorine as the solute.

However, if a lithium salt containing fluorine is used as the solute, the cell can material corrodes and the cell can material dissolved in the electrolytic solution precipitates on the surface of the negative electrode, so voltage drop, discharge capacity reduction, etc., result, so that the cell storage characteristic is degraded.

As a method to solve these problems, the present inventors previously proposed a technique lithium nitrate is added to the electrolytic solution.

Problems to be solved by the invention

Through the improvement of the solute, etc., various techniques that suppress the oxidation and corrosion of a cell can and improve the discharge characteristic and the storage characteristic have been proposed, however technical advancement for lowering the self-discharge rate has been limited.

These present inventors have discovered that the cause of self-discharge is due to reaction between the negative lithium electrode and the solvent.

In consideration of said cause, the objective of the present invention is to improve the self-discharge characteristic by using a compound having chain type unsaturated carbon-carbon bonds and that does not readily react with lithium as the solvent.

Means to solve the problems

Said means is nonaqueous electrolytic cell, characterized by the fact that it is equipped with a negative electrode formed of lithium or a lithium alloy containing lithium, a positive electrode, a solute, and a solvent; and as the above-mentioned solvent, a solvent composed of at least one compound selected from a group comprised of vinyl ethylene carbonate, 2-vinyl-1,3-dioxolane, 1,2-dimethoxyethylene, divinyl ether, N-vinylimidazole, vinylamine, and vinylcyclohexane having chain type unsaturated carbon-carbon bonds.

Operation

As mentioned above, with the use of a compound having chain type unsaturated carbon-carbon bonds as a solvent, the reaction of said solvent and the negative lithium electrode is greatly reduced.

Application examples

Application Example 1

Figure 1 is a cross section showing a flat type nonaqueous electrolytic primary cell of the present invention. A negative electrode 1 formed of lithium metal is pressed against the inner surface of a negative electrode current collector 2, and the negative electrode current collector 2 is fixed to the inner bottom face of a negative electrode can 3 with an approximate π -shaped cross section formed of a ferritic stainless steel (SUS430). The peripheral ends of the above-mentioned negative electrode can 3 are fixed to the inside of a polypropylene insulating packing 4, and a positive electrode can 5 which is formed of a stainless steel and has an approximate π -shaped cross section opposite that of the above-mentioned negative electrode can 3 is fixed to the outer periphery of the insulating packing 4. On the inner bottom face of the positive electrode can 5, a positive electrode current collector 6 is fixed, and a positive electrode 7 is fixed to the inner surface of the positive electrode current collector 6. Furthermore, a separator 8 impregnated with an electrolytic solution is inserted between the positive electrode 7 and the above-mentioned negative electrode 1.

The above-mentioned positive electrode 7 is manufactured by mixing manganese dioxide heat-treated in a temperature range of 350-430°C as active substance, a carbon powder as an electroconductive agent, and a fluororesin powder as a binder at a weight ratio of 8:10:5, pressurizing this mixture, and heat-treating it at 250-350°C.

Also, the above-mentioned negative electrode 1 is manufactured with a prescribed size by punching a lithium rolled plate.

Then, as the electrolytic solution, an electrolytic solution in which lithium trifluoromethanesulfonate (LiCF_3SO_3) as a solute is dissolved at 1 mol/L in a mixed solvent with

an equal volume of vinylethylene carbonate and 1,2-dimethoxyethane having chain type unsaturated carbon-carbon bonds.

Hereinafter, a cell assembled by housing these positive and negative electrodes 7 and 1 and the electrolytic solution in the positive and negative electrode cans 5 and 3 via the separator 8 is called a cell A of the present invention. Also, for the assembled cell the cell diameter is 20 mm, the cell thickness is 2.5 mm, and the cell capacity is 130 mAh.

Comparative Example 1

A cell was manufactured similarly to the above-mentioned Application Example 1 except for using ethylene carbonate having no chain type carbon-carbon bonds instead of the above-mentioned vinylethylene carbonate. The cell manufactured in this manner is called comparative cell X.

Test 1

In the above-mentioned cell A of the present invention and the comparative cell X, the initial discharge characteristics were investigated. The results are shown in Figures 2 and 3. Figure 2 shows discharge characteristics when the cells were discharged at a temperature of 25°C and at a load of 3 kΩ after assembling. Figure 3 shows discharge characteristics when the cells were discharged at a temperature of 25°C and a load of 3 kΩ after assembling the cells and storing them at a temperature of 60°C for 3 months (corresponding to the case where the cells are stored at room temperature for 4-5 years).

As seen from the above-mentioned Figures 2 and 3, equivalent values are shown in the initial discharge characteristics of cell A of the present invention and comparative cell X. However, in the comparison of the discharge characteristics after storing, it is clear that cell A of the present invention exhibits a high discharge voltage for a long time (a difference of about 10 h), compared with comparative cell X, and the increase of internal impedance is suppressed, even after storing for a long time period.

Also, when the above-mentioned two cells A and X were disassembled after storing for a long time period, the negative lithium electrode surface was discolored black in comparative cell X, whereas such a phenomenon was not seen in cell A of the present invention.

From these results, it is thought that the ethylene carbonate reacts with the lithium negative electrode during storage of comparative cell X, so that the discharge characteristic after storing is lowered.

On the other hand, it is thought that if vinylethylene carbonate is used as the solvent of the electrolytic solution, like cell A of the present invention, the electron-donating vinyl group

suppresses the reaction between ethylene carbonate and the negative lithium electrode, so that a decrease in the discharge characteristic after storing can be prevented.

Application Example 2

A cell was manufactured similarly to the above-mentioned Application Example 1 except for using LiPF_6 as the solute of the electrolytic solution and a mixed solvent with an equal volume of 2-vinyl-1,3-dioxolane and propylene carbonate having chain type unsaturated carbon-carbon bonds as the solvent.

The cell manufactured in this manner is called cell B of the present invention.

Comparative Example 2

A cell was manufactured similarly to the above-mentioned Application Example 2 except for using 1,3-dioxolane with no chain type unsaturated carbon-carbon bonds as the solvent instead of 2-vinyl-1,3-dioxolane.

The cell manufactured in this manner is called comparative cell Y.

Test 2

The initial discharge characteristics of the above-mentioned cell B of the present invention and comparative cell Y and the discharge characteristics after storing were investigated under conditions similar those to the above-mentioned Test 1. The results are respectively shown in Figures 4 and 5. For the above-mentioned Figures 4 and 5, the initial discharge characteristics are equivalent in both cells B and Y, however cell B of the present invention is superior to comparative cell Y (a difference of about 15 h) in the discharge characteristic after storing.

Application Example 3

In the above-mentioned Application Examples 1 and 2, the present invention has been explained for nonaqueous primary cells. Next, Application Example 3 which applies to a nonaqueous secondary cell is explained.

The structure of the nonaqueous secondary cell is the same as that of the above-mentioned flat primary cell shown in Figure 1; however the difference is the use of chargeable manganese oxide as active substance of the positive electrode 7. Also, for the electrolytic solution, the difference is the use of an electrolytic solution in which lithium trifluoromethanesulfonate as solute is dissolved at 1 mol/L in a mixed solvent with an equal volume of vinyl ethylene carbonate and 1,2-dimethoxyethane having chain type unsaturated carbon-carbon bonds.

The cell manufactured in this manner is called cell C of the present invention.

Comparative Example 3

A comparative cell Z was obtained similarly to cell C of the present invention except for using ethylene carbonate with no chain type unsaturated carbon-carbon bonds instead of vinyl ethylene carbonate of the above-mentioned Application Example 3.

Test 3

The characteristics of the above-mentioned cell C of the present invention and comparative cell Z were investigated by applying a charge and discharge cycle test. Here, the charge and discharge current was 2 mA, and the charge time was 3 h. The number of discharge cycles until the terminal voltage reached 2.0 V by repetition of charge and discharge was adopted. The results of the cycle test right after assembling the cells are shown in Figure 6, and the cycle testing results after storing at 60°C for 3 months are shown in Figure 7.

From the above-mentioned Figures 6 and 7, it is clear that though the initial cycle characteristics are equivalent in both cells C and Z, cell C of the present invention is superior to comparative cell Z (a difference of about 25 h) in the cycle characteristic after storing.

For the present invention, it was confirmed that similar effects are also exerted with 1,2-dimethoxyethylene, divinyl ether, N-vinylimidazole, vinylamine, and vinylcyclohexane in addition to the above-mentioned solvent materials.

Effect of the invention

As explained above, according to the present invention, since reaction between the solvent and the negative electrode can be suppressed during storage of the cell, the discharge characteristic after storing as well as the initial discharge characteristic is good. As a result, the performance of nonaqueous electrolytic cells can be markedly improved, so that the industrial value of the invention is very high.

Brief description of the figures

Figure 1 is a vertical section view showing a cell of the present invention. Figure 2 shows the initial discharge characteristics for cell A of the present invention and comparative cell X. Figure 3 shows the discharge characteristics after storing for cell A of the present invention and comparative cell X. Figure 4 shows the initial discharge characteristics for cell B of the present invention and comparative cell Y. Figure 5 shows the discharge characteristics after storing for cell B of the present invention and comparative cell Y. Figure 6 shows the initial cycle characteristics for cell C of the present invention and comparative cell Z. Figure 7 shows the cycle characteristics after storing for cell C of the present invention and comparative cell Z.

- A, B, C Cells of the present invention
 X, Y, Z Comparative cells
 1 Negative electrode
 2 Negative electrode current collector
 3 Negative electrode can
 4 Insulating packing
 5 Positive electrode can
 6 Positive electrode current collector
 7 Positive electrode
 8 Separator

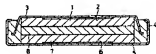


Figure 1

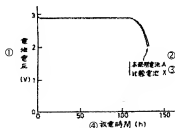
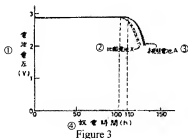
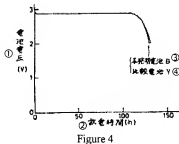


Figure 2

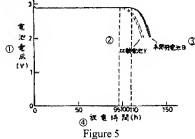
- Key: 1 Cell voltage (V)
 2 Cell A of the present invention
 3 Comparative cell X
 4 Discharge time (h)



- Key: 1 Cell voltage (V)
 2 Comparative cell X
 3 Cell A of the present invention
 4 Discharge time (h)



- Key: 1 Cell voltage (V)
 2 Discharge time (h)
 3 Cell B of the present invention
 4 Comparative cell Y



- Key: 1 Cell voltage (V)
 2 Comparative cell Y
 3 Cell B of the present invention
 4 Discharge time (h)

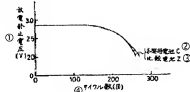


Figure 6

- Key: 1 Final discharge voltage (V)
 2 Cell C of the present invention
 3 Comparative cell Z
 4 Number of cycle (times)

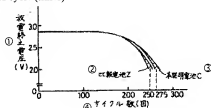


Figure 7

- Key: 1 Final discharge voltage (V)
 2 Comparative cell Z
 3 Cell C of the present invention
 4 Number of cycles (times)